Ueber einige Derivate des Monoäthyl - Acetal - und Diacetalamins.

von Fritz Henkel.

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei.
Rostock • 1899

Über einige Derivate
des
Monoäthyl-Acetal-
und
Diacetalamins.

Inaugural-Dissertation
der hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Fritz Henkel
aus Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen teuren Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0105

Einleitung.

Die erste Acetalbase, das Acetalamin, durch Wohl[1] isoliert, ist erst seit etwa zehn Jahren bekannt. Einige Jahre später verbesserten Markwald[2] und Ellinger die Methode so, dass sie bis zu 50% der theoretischen Ausbeute der Base erhielten. Bald darauf wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt, indem man die Wasserstoffatome des Amins durch die verschiedensten Radikale ersetzte. So wurden z. B. erhalten an sekundären Acetalbasen von E. Fischer[3] das Benzoylacetalamin:

$$C_6H_5CONH.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

das Benzylacetalamin durch Reduktion des Benzalacetalamins:

$$C_6H_5CH:N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + 2H =$$
$$C_6H_5CH_2.NHCH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Markwald und Ellinger[4] stellten ein Benzolsulfoamidoacetal dar, das sich jedoch nicht fraktionieren liess und das deswegen in Form eines Condensationsproduktes, des Dibenzolsulfodihydroaldins,

$$C_6H_5SO_2N\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}NSO_2C_6H_5$$

analysiert wurde.

[1]) Ber. XXI. 616.
[2]) Ber. XXV. 2355.
[3]) Ber. XXVI. 465–467.
[4]) Ber. XXVI. 99.

An tertiären Acetalbasen stellten Stoermer und seine Schüler das Piperidoacetal[1], das Dimethylamidoacetal, Diäthylamidoacetal und noch einige andere dar und gelangten von diesen zu homologen Betainen und Cholinen, indem sie das erhaltene alkylierte Aldehydammoniumchlorid teils oxydierten, teils reducierten.

An quaternären Ammoniumacetalbasen, die durch Anlagerung von Jod- resp. Chlormethyl an die tertiären Acetalbasen entstanden, stellte E. Fischer[2] das Trimethylacetalylammoniumjodid dar:

$$(CH_3)_3JN.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

und versuchte von diesem zum Muscarin:

$$C_5H_{15}NO_3$$

zu gelangen, das jedoch nach den Untersuchungen von Berlinerblau wahrscheinlich eine etwas andere Struktur besitzt.

Ausserdem stellte R. Stoermer im Verein mit Burkert[3], Prall[4] und Schneider[5] Halogenadditionsprodukte, sowie Choline und Aldehyde dar. Aus den Ammoniumacetalbasen wurden von R. Stoermer und Prall[6] die gemischten Acetalbasen, wie das Methyläthylamidoacetal erhalten. Die erhaltenen tertiären Basen wurden im allgemeinen in der Weise dargestellt, dass man ein Molekül Monochloracetal auf zwei Moleküle

---

[1]) Ber. XXVII. 2016; XXVIII. 1247.
[2]) Ber. XXVI. 468.
[3]) Ber. XXVII. 2017.
[4]) Inaug. Diss. Rostock, 1897.
[5]) Inaug. Diss. Rostock, 1898.
[6]) Inaug. Diss. Rostock, 1897.

sekundäre Base unter Druck einwirken liess. Der Vorgang hierbei fand in folgender Weise statt:

$$2\,(CH_3)_2NH + CH_2Cl\,CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$CH_2N(CH_3)_2\,.\,CH(OC_2H_5)_2 + (CH_3)_2NH\,.\,HCl.$$

Ich liess nun ein primäres Amin unter gleichen Bedingungen auf Chloracetal einwirken und erhielt neben einer secundären Base eine tertiäre, die einen Alkylrest und zwei Acetalreste, an Stickstoff gebunden trug. Es bildete sich hierbei zunächst die secundäre Base, die dann von dem noch unveränderten Monochloracetal angegriffen wurde. Der Verlauf der Reaktion geht in dieser Weise vor sich:

$$2\,C_2H_5NH_2 + CH_2Cl\,CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$C_2H_5NH\,CH_2\,CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5NH_2HCl.$$

$$2\,C_2H_5NH\,CH_2\,CH(OC_2H_5)_2 + CH_2Cl\,CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$C_2H_5N\,.\,[CH_2\,CH(OC_2H_5)_2]_2 +$$
$$C_2H_5NH\,CH_2\,CH(OC_2H_5)_2\,HCl.$$

Wirkte nun Monochloraceton auf eine sekundäre Acetalbase ein, so entstand eine tertiäre Base, die einen Alkyl-, einen Acetal- und schliesslich noch den Acetonylrest gebunden enthielt.

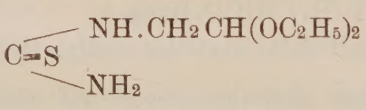
Die angeführten Acetalbasen sind farblose oder kaum gefärbte Flüssigkeiten, die bis auf die Benzolsulfoamidobase unzersetzt destillierten. Der Siedepunkt zeigte eine gleichmässige Erhöhung bei steigendem Kohlenstoffgehalt des eingetretenen Alkylrestes.

Das Dimethylacetalamin siedete bei 170—171° C., die Diäthylbase bei 194°—195° C., die Dipropylbase bei 223° C., die Erhöhung betrug also jedesmal ungefähr 25°.

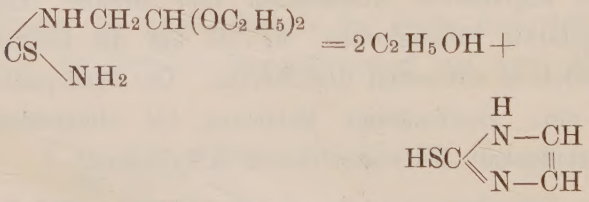
Eine interessante Reaktion beobachteten Markwald und Ellinger[1] als sie das rhodanwasserstoffsaure Salz des Amidoacetals für sich im Ölbade erhitzten. Es fand ein lebhaftes Aufschäumen des syrupösen Inhalts statt, und eine Flüssigkeit, die sie als Alkohol erkannten, destillierte über. Nach beendeter Reaktion erstarrte der Kolbeninhalt in prächtigen Krystallen an den Gefässwandungen. Wie die Analysen und die chemischen Eigenschaften der neuen Verbindung ergaben, hatte sich Imidozalolylmerkaptan gebildet. Bei diesem Vorgang, der in zwei Phasen verläuft, bildet sich zunächst der Thioharnstoff, der jedoch bei der hohen Temperatur nicht beständig ist, sondern sich sofort unter Alkoholabspaltung zu dem ringförmigen Merkaptan umlagert.

$$NH_2\,CH_2\,CH\,(OC_2\,H_5)_2.CS\,NH$$

bildet zunächst den Thioharnstoff



Dieser spaltet leicht die Acetalreste ab, die mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe als Alkohol abdestillierten, wobei zugleich Bildung der Merkaptangruppe eintritt.



In seinen Eigenschaften gleicht es den von Wohl und Markwald dargestellten Methyl- und Phenyl-

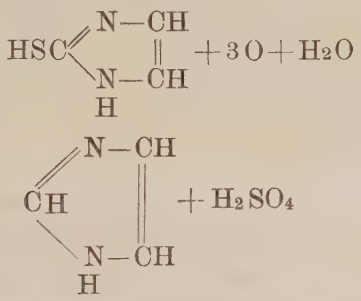
[1]) Ber. XXII. 2356.

verbindungen, die sie durch Einwirken von Methyl-[1] resp. Phenylsenföl[2] auf Acetalamin erhielten. Es entstanden Verbindungen, die ohne Zweifel die betreffenden Imidazolylmercaptane darstellten.

Das Imidazolylmercaptan bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Das salzsaure Salz ist hygroskopisch. Mit Goldtrichlorid und Platintrichlorid liefert es keine normalen Doppelsalze, sondern nur additionelle Produkte von dieser Formel:

$$(C_3H_4N_2S)_2PtCl_4;\ C_3H_4N_2SAuCl_3$$

Um zu dem Imidazol selbst zu gelangen, haben Markwald und Ellinger durch verdünnte Salpetersäure die SH Gruppe abgespalten:



Die so erhaltene Base zeigte in physikalischer wie chemischer Hinsicht völlige Uebereinstimmung im Siedepunkt, spez. Gewicht etc. mit dem schon früher dargestellten und von Wyss[3], Wallach[4] und Goldschmidt[5] genauer untersuchten Glyoxalin. Insbesondere wurde durch diese Synthese die Japp[6]'sche Formel für

[1]) Ber. XXII. 1355.
[2]) Ber. XXII. 569.
[3]) Ber. X. 1365.
[4]) Ber. XVI. 534.
[5]) Ber. XVI. 1845.
[6]) Ber. XV. 2410.

das Imidazol endlich experimentell bestätigt. Wohl und Markwald haben dann das n-Methyl-[1] und Phenylglyoxalin[2] aus dem Methyl- resp. Phenylsenföl dargestellt, und man kann diese Synthese ebenfalls als einen Beweis für die Richtigkeit der Japp'schen Formel ansehen, denn bei dieser Darstellung gingen sie von einem Körper aus, bei dem einwandsfrei der Alkyl- bezw. Phenylrest an den Stickstoff gebunden war, und es kaum glaublich erscheinen dürfte, dass bei irgend einer der vorgenommenen Reaktionen eine Umlagerung des Alkylrestes stattgefunden haben konnte.

Nach dieser Markwald'schen Methode habe ich das Äthylamidoacetal den gleichen Reaktionen unterworfen und bin so zum n-Äthylimidazolylmerkaptan und zum n-Äthylimidazol gelangt, das in jeder Beziehung mit der schon von Wallach[3] dargestellten Verbindung übereinstimmt.

Spaltet man aus dem Diacetaläthylamin die Alkoholreste nach der von E. Fischer[4] angegebenen Methode ab, so geht es leicht in einen Dialdehyd über, doch konnte ich diesen nicht rein erhalten, da er zu leicht zersetzlich war.

Die Abspaltung lässt sich in folgender Weise formulieren:

$$C_2H_5N\begin{matrix}CH_2\,CH(OC_2H_5)_2\\CH_2\,CH(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,H_2O + HCl = C_2H_5N\begin{matrix}CH_2CHO.HCl\\CH_2CHO\end{matrix} + 4\,C_2H_5OH$$

[1]) Ber. XXII. 1359.
[2]) Ber. XXII. 568.
[3]) Ber. XVII. 1139.
[4]) Ber. VXI. 92.

Dieser Dialdehyd reduzierte Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte.

Machte man den Dialdehyd stark alkalisch und erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade, so konnte man einen eigenartigen, stark an Piperidin erinnernden Geruch wahrnehmen. Eine leicht, sogar mit Ätherdämpfen flüchtige Base war entstanden, die Fehling'sche Lösung nicht veränderte.

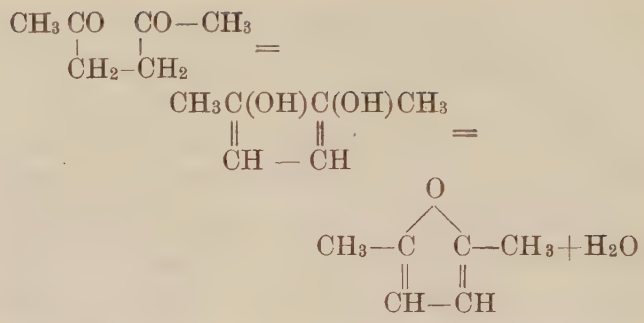
Der Dialdehyd hatte offenbar beim Kochen mit KOH Wasser abgespalten, wodurch dann ein Ringschluss eingetreten sein musste. Dass in der That ein Wasseraustritt stattgefunden hatte, ging aus den Analysen des Goldsalzes hervor, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt waren.

Da Aldehyde und Ketone bei Gegenwart von Natronlauge häufig in ihrer Enolform reagieren, so kann man annehmen, dass auch hier dieser Fall eingetreten ist, und dass dann aus dieser Pseudoform des Dialdehyds durch die condensierende Wirkung der Natronlauge Wasser ausgetreten ist.

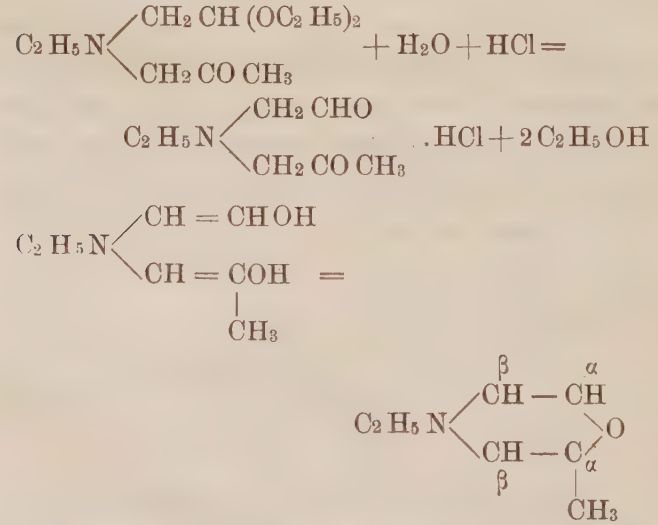
$$C_2H_5N\begin{cases}CH=CHOH\\CH=CHOH\end{cases}=$$

$$C_2H_5N\begin{cases}CH=CH\\\qquad\quad\rangle O+H_2O\\CH=CH\end{cases}$$

Ein Analogon zu diesem Ringschluss ist in der längst bekannten Synthese des Dimethylfurans aus Acetonylaceton zu erblicken:



Die entstandene ringförmige Verbindung ist nun sehr beständig; sie dürfte in mancher Hinsicht dem Morpholin Knorr's ähnlich sein und soll wegen dieser Ähnlichkeit der Formel als n-Äthylmorpholenin bezeichnet werden. In gleicher Weise reagierte eine Base, die einen Acetal- und einen Acetonylrest an dasselbe Stickstoffatom gebunden hatte. Hier dürfte der Vorgang nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Es dürfte so ein Körper entstanden sein, der als n-Äthyl α-methylmorpholenin zu bezeichnen wäre.

Experimenteller Teil.

Äthylacetalamin.

$C_2H_5NH.CH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Monochloracetal wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch im geringen Grade, auf Äthylamin ein. Um eine möglichst grosse Ausbeute von Äthylacetalamin neben Äthyldiacetalamin zu gewinnen, wurden verschiedene Versuche angestellt. Das beste Resultat ergab der, bei dem drei Moleküle Äthylamin auf zwei Moleküle Monochloracetal, sieben Stunden in einem Autoklav auf 130° C. erhitzt, einwirkten. Ich erhielt so aus 75 g Äthylamin 50,0 Äthylacetalamin und 22,0 Äthyldiacetalamin. Das Reaktionsgemisch, wurde stark alkalisch gemacht und, um es von den stets vorhandenen brenzlichen Produkten zu befreien, mit Wasserdämpfen destilliert. Es gingen bei dieser Destillation Monochloracetal, unverändertes Äthylamin, Äthylacetalamin und schliesslich Äthyldiacetalamin über. Zur Entfernung des Monochloracetals wurde das Destillat stark gekühlt und mit Salzsäure angesäuert. Die salzsauren Salze der Basen gingen hierbei in Lösung, während das Monochloracetal in Tröpfchen umherschwamm.

Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther konnte es im Scheidetrichter von den Basen getrennt werden.

Die salzsaure Flüssigkeit wurde mit starker Natronlauge versetzt und, um die leicht löslichen Basen möglichst vollständig zu gewinnen, mit Pottasche im Ueberschuss versetzt. Die oben auf schwimmenden Basen wurden mit Äther aufgenommen und mit Stangenkali getrocknet. Auf dem Wasserbade wurde das Basengemisch vom Äthylamin und Äther befreit. Der Rückstand wurde nun der fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 174° C. destillierte wenig über.

Zwischen 174° und 180° C. ging ein grosser Anteil der Basen über. Bei weiterem Erhitzen des Kolbeninhalts stieg schnell die Temperatur über 200° C., und es destillierte bei verhältnissmässig geringem Vorlauf zwischen 260°—270° C. eine zweite Base über.

Die zwischen 174° und 180° C. übergegangene Base wurde mit metallischem Natrium getrocknet und siedete nun bei 175° C.

Das so erhaltene Äthylacetalamin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem intensiven, an Fische erinnernden Geruch. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, aus dem es sich beim Erwärmen zuerst unter Trübung, dann in kleinen Tropfen abscheidet. Beim Abkühlen lösen sich die ausgeschiedenen Teile wieder klar auf. Ferner ist es leicht löslich in Alkohol, Äther. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht verändert.

Spez.-Gew. 0,8700 bei 16° C.

Der Vorgang der Einwirkung des Monochloracetal auf Äthylamin lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$2\,C_2H_5NH_2 + CH_2Cl - CH(OC_2H_5)_2 = C_2H_5NH.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + NH_2C_2H_5.HCl;$$

daneben

$$2\,C_2H_5NHCH_2CH(OC_2H_5)_2 + CH_2ClCH(OC_2H_5)_2 = C_2H_5N\begin{cases}CH_2CH(OC_2H_5)_2\\ \\ CH_2CH(OC_2H_5)_2\end{cases} + C_2H_5NHCH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl$$

Die Analyse lieferte folgende auf die Formel

$$C_2H_5NHCH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Mol. Gew. 161

stimmende Resultate:

0,1248 g Substanz ergaben 9 ccm feuchten Stickstoff bei 743 mm Druck und 14° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69%	8,29%

0,1697 g Substanz ergaben 0,3721 g CO_2 und 0,1785 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,62%	59,81%
H = 11,80%	11,69%

Zur Darstellung des salzsauren Salzes des Äthylacetalamins wurde das Äthylacetalamin in trockenem Äther gelöst und unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es schieden sich dabei anfangs weisse

Krystalle aus, die jedoch durch die Aufnahme von Spuren von Wasser bald zu einem gelblichen Öl zusammenflossen, das nach dem Abdunsten des Äthers auch im evacuierten Exsiccator nicht fest wurde, da sich, wie ein Versuch zeigte, der Acetalrest abgespalten hatte und der nun entstandene Aldehyd Fehling'sche Lösung in der Kälte reduzierte.

Auf diese Weise konnte ich also das salzsaure Salz nicht erhalten. Wohl aber erhielt ich das salzsaure Salz in guter Ausbeute bei der Einwirkung eines halogenierten Acetals oder Acetons auf Äthylacetalamin, wenn die Komponenten in ätherischer oder Benzollösung genügende Zeit, am Rückflusskühler erhitzt, auf einander einwirken konnten. Es schieden sich hierbei feine, schön seidenartig glänzende Blättchen aus, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Benzol, in dem sie schwer löslich sind, gereinigt wurden. Aus Wasser und Alkohol konnten sie, wegen zu grosser Löslichkeit darin, rein nicht erhalten werden.

Schmelzpunkt 112° C.

0,1896 g Substanz ergaben 0,03360 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,01%	17,72%

Das Golddoppelsalz des salzsauren Äthylacetalamins.

$C_2H_5NHCH_2CH(OC_2H_5)_2HCl.AuCl_3$.

Eine ziemlich concentrierte wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit einer konzentrierten Goldchloridlösung zusammengebracht. Nach einiger Zeit

schieden sich feine gelbe Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren gereinigt, bei 88° C. schmolzen.

$C_2H_5NHCH_2CH(OC_2H_5)_2HCl.AuCl_3$

Mol. Gew. 501.

0,1860 g Substanz ergaben 0,0736 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 39,35%	39,56%

Platindoppelsalz
des salzsauren Äthylacetalamins

wurde durch Zusammenbringen der wässerigen Platinchloridlösung mit der des salzsauren Salzes dargestellt.

Nach längerem Stehen schieden sich feine hellbraune Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren gereinigt wurden.

Schmelzpunkt 88° C.

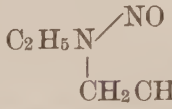
Mol. Gew. 732.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 26,65%	26,79%

Das Pikrat des Äthylacetalamins

wurde in der Weise zu erhalten gesucht, dass eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung auf eine konzentrierte Lösung der Base einwirkte. Nach längerem Stehen schied sich eine ölige Schicht ab, die auch im evacuirten Exsiccator nicht krystallisierte. Eine Analyse wurde nicht gemacht.

Das Nitrosamin.



$C_2H_5N(NO)CH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Ein Gramm der Base wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und alsdann unter Umschütteln solange

tropfenweis mit kalt gesättigter Natriumnitritlösung versetzt als noch Abscheidung eines Öles erfolgte. Es wurde das so erhaltene Nitrosamin mit Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Zur Reinigung von etwa anhaftenden Stickoxyden wurde der Äther abgedunstet und das Nitrosamin von neuem mit Äther aufgenommen. Der Reinigungsprozess wurde verschiedene Male wiederholt.

Das reine Nitrosamin war, frisch dargestellt, ein hellgelbes Öl, das sich beim Aufbewahren schnell dunkel färbte.

Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung:

$$C_2H_5NCH_2CH(OC_2H_5)_2 + \boxed{H + HO}NO = H_2O + C_2H_5N\begin{matrix}NO\\ CH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Mol. Gew. 190.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1226 g Substanz 15,3 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 14° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,73%	14,82%

Äthylacetalylharnstoff.

$$C_2H_5-N(-CH_2CH(OC_2H_5)_2)-CO-NH_2.$$

Das salzsaure Salz des Acetalamins wurde mit cyansaurem Kali, etwas mehr, als die berechnete Menge betrug, zusammen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich der Harnstoff dabei als ein hellbraun gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen erstarrte.

Zur Isolierung des Harnstoffs wurde zunächst zur Trockene verdampft und der Salzrückstand mit siedendem Alkohol ausgelaugt. Aus der so erhaltenen Lösung schied sich nach dem Einengen der Harnstoff in strahlig angeordneten Nadeln ab, die solange umkrystallisiert wurden, als beim Erhitzen, auf dem Platinblech noch ein Rückstand hinterblieb. Der Harnstoff ist leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol. Die Umlagerung des cyansauren Salzes findet in der Weise statt:

$$C_2H_5NH\,CH_2\,CH(OC_2H_5)CONH =$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5-N-CH_2CH(OC_2H_5)_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\ CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\ NH_2 \end{array}$$

Molek.-Gew. 204.

I. 0,1673 g Substanz ergaben bei 16° C und 760 mm Druck 19,3 ccm N.

II. 0,2224 g Substanz ergaben bei 18° C und 764 mm Druck 26,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
N = 13,70%	13,30%	13,52 %,

Schmelzpunkt 85° C.

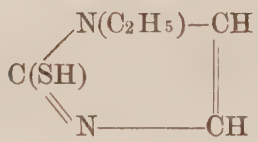
Das rhodanwasserstoffsaure Salz des Äthylamidacetals.

Äquivalente Mengen des salzsauren Salzes und hodanwasserstoffsauren Kalis wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Zum Schluss liess ich das Reaktionsgemisch zur Trockene eindampfen; der Rückstand wurde mit

siedendem absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung eingedampft. Es hinterblieb eine braune, syrupöse Masse, die durch Nichts zur Krystallisation zu bringen war. In Ihren Reaktionen zeigte sie alle typischen Eigenschaften eines rhodanwasserstoffsauren Salzes. Eine Umlagerung zu einem Thioharnstoff, die bei dem gewöhnlichen Harnstoff so leicht vor sich ging, hatte also nicht stattgefunden.

Da es mir nicht gelang, den Thioharnstoff zu gewinnen, so versuchte ich, aus dem rhodanwasserstoffsauren Salz nach dem in der Einleitung gegebenen Markwald'schen Verfahren durch Erhitzen das gewünschte

Merkaptan



darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die syrupöse Masse des rhodanwasserstoffsauren Salzes am absteigenden Kühler im Ölbade solange auf 160°—170° C erhitzt, als noch in dem Kolben eine lebhafte Reaktion stattfand und Alkohol, der durch die Jodoformreaktion nachgewiesen wurde, abdestillierte.

Beim Erkalten wurde das Reaktionsprodukt fest. Behufs Reinigung wurde der Rückstand mehrmals mit siedendem Ligroïn ausgekocht. Aus diesem Lösungsmittel krystallisierte das Merkaptan in leichten, feinen,

seidenglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich waren, schwerer in Ligroin und Benzol.

Schmelzpunkt 81° C.

Da die Base die den Merkaptanen eigene SH Gruppe aufweist, vermag sie mit Säuren und Basen zugleich Verbindungen einzugehen.

Die Bildung des Merkaptans findet in zwei Phasen, die nach einander verlaufen, statt. Zuerst bildet sich durch Umlagerung der Thioharnstoff, der jedoch bei der verhältnismässig hohen Temperatur nicht mehr bestehen kann und unter Abspaltung des Acetalrestes und der beiden Wasserstoffatome, die am Stickstoff stehen in einen ringförmigen Körper übergeht. Ausserdem wandert noch das Wasserstoffatom der NH-Gruppe zum Schwefel, der dann mit einer Valenz an Kohlenstoff gebunden steht und in das typische SH des Merkaptans sich umgewandelt hat.

Es lassen sich für diesen Vorgang folgende Gleichungen aufstellen:

$$\text{I.}\quad C_2H_5NHCH_2CH(OC_2H_5)_2HCSN = CS\begin{cases} N(C_2H_5) - CH_2(OC_2H_5)_2 \\ NH_2. \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad CH\begin{cases} N(C_2H_5) - CH_{\boxed{2}} \\ NH_{\boxed{2}} \qquad\quad CH\,\boxed{(OC_2H_5)_2} \end{cases}$$

$$= CS\begin{cases} N(C_2H_5) - CH \\ NH \quad - \quad CH \end{cases} + 2\,C_2H_5OH$$

$$= C(SH)\begin{cases} N(C_2H_5) - CH \\ N \text{———} CH \end{cases}$$

0,1321 g Substanz gaben 25,6 ccm Stickstoff bei 756 mm Druck und 18° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,87%	22,15%

0,1194 g Substanz gaben 0,2049 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,87%	46,80%
H = 6,25 „	6,04 „

Salzsaures Salz des Merkaptans.

In eine Chloroformlösung des Merkaptans wurde völlig trockenes Salzsäuregas geleitet. Es schieden sich hierbei feine Nadeln ab, die an der Luft so schnell zerflossen, dass weder eine Schmelzpunktbestimmung, noch eine Analyse gemacht werden konnte.

Goldchloridadditionsprodukt des Merkaptans.

$C_5H_8N_2S.AuCl_3$

Die wässerige Lösung des Merkaptans wurde mit einer 10%igen Goldchloridlösung versetzt. Es schieden sich hierbei feine braune Krystalle ab. Eine Goldbestimmung stimmte auf das Additionsprodukt. Es schmolz bei 158° C. unter Zersetzung.

Molek. Gew. 431.

0,2301 g Substanz ergaben 0,1047 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 45,77%	45,53%

Das Platinchloridadditionsprodukt des Merkaptans.

$(C_5H_8N_2S)_2PtCl_4$.

Die wässerige Lösung des Merkaptans wurde mit reichlichen Mengen einer 20 %igen Platinchloridlösung versetzt. Es schieden sich hierbei schön ziegelrot gefärbte, feine Krystalle ab, die in Alkohol fast garnicht, etwas leichter in Wasser löslich waren.

Schmelzpunkt 162° C unter Zersetzung.

Die Analyse stimmte auf das Additionsprodukt:

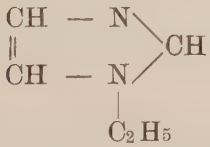
$(C_5H_8N_2S)_2PtCl_4$

Molek. Gew. 592.

0,1713 g Substanz enthielten 0,0563 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 32,77 %	32,86 %

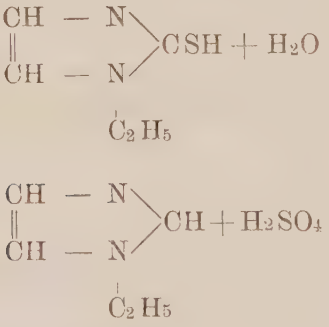
n-Äthylimidazol.



Das erhaltene Rohprodukt des Merkaptans wurde mit 10 %iger Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit trat eine so heftige Reaktion ein, dass, um den stürmischen Verlauf zu mässigen, der Kolben stark gekühlt werden musste. Nach dem Aufhören der Reaktion, die sich durch beendete Gasentwickelung bemerkbar machte, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich dabei Krystalle von salpetersaurem Imidazol aus. Um die Base rein zu erhalten, wurde sie mit Pott-

asche ausgesalzen und mit Äther aufgenommen. Nach scharfem Trocknen und Verdunsten des Äthers siedete die Base unter geringer Bräunung der letztübergehenden Anteile bei 209° C, wie von Wallach[1]) angegeben. Es ist eine fast farblose Flüssigkeit, die einen ausgeprägt stark basischen Charakter hat. Sie erstarrt leicht in einer Kältemischung. Bei längerem Aufbewahren bräunt sie sich. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Ihr spez. Gewicht bei 16° C ist 0,99.

Der ganze Vorgang bei dieser Reaktion ist eine Oxydation: die SH-Gruppe des Merkaptans wurde durch Oxydation abgespalten, und kann man den Vorgang in dieser Weise formulieren:



Mol. Gew. 96.

0,1759 g Substanz gaben 44,8 ccm feuchten N bei 754 mm Druck nnd 19° C.

0,1727 g Substanz gaben 0,3955 CO_2 und 0,1322 H_2O.

---

[1]) Ber. XVI. 534.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62, 5 %	62,45 %
H = 8,33 „	8,55 „
N = 29,16 „	29,04 „ (29,039 %)

Das salzsaure Salz des n-Äthylimidazols wurde durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in die ätherische Lösung des Imidazols dargestellt. Es schieden sich feine Krystalle ab, die wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht genauer analisiert werden konnten; auch auf die Schmelzpunktbestimmung musste verzichtet werden.

Golddoppelsalz des Äthylimidazols.

$C_2H_5.C_3H_3N_2.HCl.AuCl_3$.

Eine wässerige Lösung des salzsauren n-Äthylimidazols wurde mit einer Goldchloridlösung versetzt. Es schieden sich nach einiger Zeit feine gelbe Krystalle aus, die aus Wasser umkrystallisiert, bei 109° C schmolzen.

Die Goldbestimmung stimmte auf die Formel

$C_2H_5.C_3H_3N_2.HClAuCl_3$.

Molek. Gew. 437.

0,2319 g Substanz gaben 0,1053 g Gold.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 45,30 %	45,43 %.

Das Platindoppelsalz des n-Äthylimidazols

$(C_2H_5C_3H_3N_2.HCl)_2PtCl_4$

wurde in gleicher Weise, wie das Goldsalz gewonnen. Es krystallisierte aus Wasser in feinen gelblich roten

Prismen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in in Alkohol und Äther waren und bei 204° C unter Zersetzung schmolzen.

Die Platinbestimmung stimmte auf die Formel

$(C_2H_5N_2C_3H_3.HCl)_2PtCl_4$.

Molek. Gew. 601.

0,2413 g Substanz gaben 0,0795 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 32,33 %	32,94 %.

Diacetaläthylamin.

$$C_2H_5N<\begin{matrix}CH_2CH(OC_2H_5)_2\\ CH_2CH(OC_2H_5)_2.\end{matrix}$$

Die über 200° C. siedenden Fraktionsrückstände des Äthylacetalamins wurden einer erneuten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg stetig, und es gab verhältnismässig wenig Vorlauf bis 264° C. Es siedete hier die neu erhaltene Base, die, nur schwach gefärbt, bis 266° C. überging. Es ist eine ölige Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch. Die Löslichkeit der tertiären Base in Wasser ist geringer, als die der sekundären. Beim Erwärmen trübte sich die anfangs klare Lösung unter Abscheidung öliger Tropfen, die sich beim Abkühlen wiederum vollständig klar lösten. Fehling'sche Lösung wurde auch beim Erwärmen nicht verändert.

Spec. Gew. 0,920 bei 16° C.

Die Analyse lieferte folgende auf die Formel stimmende Resultate:

$$C_2H_5N<\begin{matrix}CH_2CH(OC_2H_5)_2\\CH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Molek. Gew. 277.

0,1494 g Substanz gaben 0,3332 g CO_2 und 0,1519 g H_2O.

0,2341 g Substanz gaben 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 761 mm Druck und 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
C_{14} = 60,64 %	60,82 %
H_{31} = 11,19 „	11,30 „
N_1 = 5,05 „	5,14 „

Das salzsaure Salz

des Diacetaläthylamins konnte nicht erhalten werden.

Ich löste zu diesem Zwecke etwas Diacetaläthylamin in absolutem Äther und leitete unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Es schied sich ein hellgelbes Öl aus, das nach der Entfernung des Äthers auch nach längerem Stehen nicht krystallisierte. Es zersetzte sich allmählich und ging in den Dialdehyd über, da eine herausgenommene Probe Fehling'sche Lösung in der Kälte sofort reduzierte.

Das Platindoppelsalz

des salzsauren Salzes wurde durch Zusammenbringen der salzsauren Lösung der Base mit einer konzentrierten Platinchloridlösung zu erhalten versucht: es schieden sich aus der syrupösen Masse keine Krystalle aus, wohl aber konnte ausgeschiedenes metallisches Platin bemerkt werden.

Das Golddoppelsalz,

das in analoger Weise, wie das Platindoppelsalz darzustellen versucht wurde, zersetzte sich im Exsiccator unter Abscheidung von metallischem Gold.

Äthylacetonylacetalamin.

$$C_2H_5N<\begin{matrix}CH_2CH(OC_2H_5)_2\\ CH_2COCH_3.\end{matrix}$$

Monochloraceton wirkt in einem viel geringeren Grade auf Äthylacetalamin ein, als auf Äthylamin. Um eine Braunfärbung und somit eine Zersetzung des gebildeten salzsauren Salzes zu vermeiden, wurden zwei Moleküle (20 g) Äthylacetalamin und ein Molekül (5,86 g) Monochloraceton, in 30 g wasserfreiem Benzol gelöst, so lange am Rückflusskühler erhitzt, als noch ein Geruch nach Monochloraceton deutlich bemerkbar war. Von dem reichlich abgeschiedenen salzsauren Äthylacetalamin wurde abgesaugt und der Rückstand mit Benzol nachgewaschen. Um die Base von den letzten Spuren des fest anhaftenden salzsauren Salzes zu befreien, wurde das Filtrat mit Wasserdämpfen solange destilliert, als das Destillat noch eine alkalische Reaktion zeigte. Nun wurde mit starker Natronlauge die Base ausgeschieden und mit Äther aufgenommen. Ein Teil des Äthers und Benzols wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, dann der Rest mit Stangenkali getrocknet und später der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach Entfernung des Äthers gingen bis 230° C. geringe Mengen von etwa unverändertem Äthylacetal-

amin über; dann destillierte zwischen 230° und 240° C eine reichliche Menge über. Diese Fraktion wurde für sich anfgefangen und mit metallischem Natrium getrocknet.

So getrocknet, zeigte die Base einen Siedepunkt, der zwischen 232° und 233° C. lag. Es war eine hellgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit von etwas an Alkohol erinnernden Geruch. Bei längerem Aufbewahren färbte sie sich leicht dunkler. Fehling'sche Lösung wurde in der Kälte sofort reduziert, während alkalische Silberlösung sich erst nach einiger Zeit veränderte.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$2\,C_2H_5NHCH_2.CH(OC_2H_5)_2 + CH_2Cl.COCH_3 = C_2H_5N(CH_2COCH_3)-CH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5NHCH_2.CH(OC_2H_5)_2.HCl$$

Die Stickstoffbestimmung stimmte auf die Formel:

$$C_2H_5N<\begin{matrix}CH_2CH(OC_2H_5)_2\\CH_2COCH_3\end{matrix}$$

0,1168 g Substanz gaben 6,5 ccm feuchten Stickstoff bei 747 mm Druck und 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,45 %	6,41 %.

Das Pikrat des Äthylacetonylacetalamins.

Eine concentrierte wässerige Lösung der Base wurde mit einer kalt gesättigten wässerigen Pikrin-

säurelösung versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein Öl ab, das auch im evacuierten Exsiccator nicht fest wurde. Analysenrein konnte es nicht erhalten werden.

Das salzsaure Salz des Äthylacetonylacetalamins

konnte nicht rein erhalten werden; es entstand beim Einleiten von trockener Salzsäure in die absolut ätherische Lösung der Base ein gelbes Öl, das sich bald dunkel färbte.

Das Golddoppelsalz

in der üblichen Weise dargestellt, zersetzte sich unter Abscheidung von metallischem Gold, auch das

Platinsalz

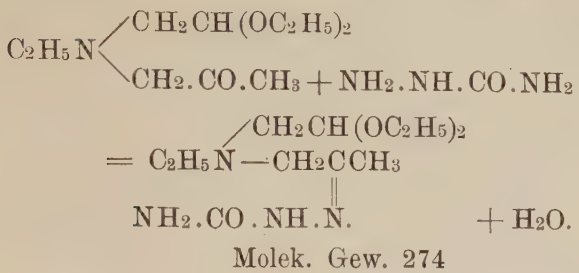
war nicht beständig.

Das Semicarbazon des Äthylacetonylacetalamins.

Salzsaures Semicarbazid wurde in Wasser gelöst und eine wässerige salzsaure Äthylacetonylacetalaminlösung hinzugefügt.

Die völlig klare Lösung wurde erwärmt und mit starker Natronlauge versetzt. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit schieden sich feine Krystalle aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 92° C schmolzen.

Der Vorgang findet in dieser Weise statt:

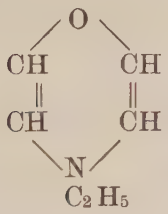


Molek. Gew. 274

0,1508 g Substanz gaben 26 ccm feuchten Stickstoff bei 769 mm Druck und 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,43 %	20,22 %.

n-Äthylmorpholenin.



15 g (3 Teile) Diacetaläthylamin wurden mit 5 g Wasser versetzt und unter guter Kühlung 90 g (18 Teile) Salzsäure (spez. Gew. 1,19) tropfenweise hinzugegeben. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, reduzierte ½ g derselben 8 ccm Fehling'sche Lösung in der Kälte schon vollständig. Nun wurde der erhaltene Dialdehyd in einen evacuierbaren Exsiccator gebracht, der sich in einem Wasserbade befand, das dauernd die Temperatur von 50° C hatte.

Nach achttägigem Absaugen war die überschüssige Salzsäure entfernt und die Flüssigkeit zu einem dicken Extrakte eingeengt, der begierig Feuchtigkeit anzog.

Das salzsaure Salz des Dialdehyds konnte wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht erhalten werden; Versuche, die Gold- und Platinsalze darzustellen, schlugen fehl, da Gold- und Platinlösungen fast sogleich reduziert wurden.

Der Rückstand wurde nun wieder stark alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat hierbei ein stark basischer Geruch auf. Die alkalische Flüssigkeit wurde so lange mit Wasserdämpfen destilliert, als noch Lakmuspapier gebläut wurde. Die erhaltene Base wurde mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther aufgenommen. Als ich versuchte, von der scharf getrockneten Lösung den Äther zu entfernen, machte ich die Erfahrung, dass fast kein Rückstand hinterblieb, und fast die ganze Menge der Base mit den Ätherdämpfen sich verpflüchtigt hatte. Ich musste auf die Isolierung der freien Base verzichten. In die trockene Ätherlösung wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Hierbei schieden sich feine Krystalle ab, die sich in dem Exsiccator, wohl unter Zersetzung, bräunten.

Eine Cl Bestimmung wurde von dem salzsauren Salze nicht gemacht.

Golddoppelsalz des n. Äthylmorpholenins.

Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei ein Zuviel an Säure vermieden wurde. Zu der so erhaltenen Lösung des salzsauren Salzes wurde Goldchloridlösung hinzugegeben und

im Exsiccator der Äther abgedunstet. Allmählich schieden sich kleine Nadeln von schön gelber Farbe aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 139° C schmolzen. Diese Verbindung wurde genauer analysiert.

Die Cl Bestimmung geschah in der Weise, dass die abgewogene Menge des Golddoppelsalzes mit Schwefelsäure angesäuert und mit Magnesiumband versetzt wurde. Zur Beschleunigung der Reduktion wurde vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde von dem ausgeschiedenen Golde abfiltriert und gut nachgewaschen. Das chlorhaltige Filtrat wurde nun salpetersauer gemacht und mit Silbernitrat in der üblichen Weise gefällt und bestimmt als Chlorsilber. Der goldhaltige Rückstand wurde mit neuen Mengen Schwefelsäure versetzt, um etwa noch ungelöstes Magnesium in Lösung zu bringen, der Rückstand auf ein quantitatives Filter gebracht getrocknet und geglüht.

0,1505 g Substanz gaben 0,1934 g Ag Cl entsprechend 0,0982 g Cl.

0,2139 g Substanz gaben bei 758 mm Druck und 15° C 6,20 ccm feuchten N.

I. 0,1505 g Substanz gaben geglüht, 0,0661 g Gold;

II. 0,2082 g Substanz gaben, geglüht, 0,0903 g Gold;

Die Analysen stimmten auf die Formel:

$$C_2 H_5 C_4 H_4 NO . HCl Au Cl_3.$$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 31,49 %	32,02 %	
N = 3,104 „	3,35 „	
Au = 43,68 „	43,92 „	43,40 %.

Das Platindoppelsalz

wurde in der gleichen Weise wie das Golddoppelsalz dargestellt. Es waren kleine braune Krystalle, die bei 66° C schmolzen. Eine Pt. Bestimmung konnte aus Mangel an Material nicht gemacht werden.

Das Pikrat.

Die salzsaure Lösung wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumpikrat versetzt. Es schieden sich hierbei feine Krystalle aus, die zuerst mit Wasser, dann mit Äther vorsichtig gewaschen wurden. Aus Wasser umkrystallisiert schmolzen sie bei 112° C.

Die Analyse stimmte auf die Formel

$$C_2H_5 . C_4H_4NO . (NO_2)_3C_6H_2OH.$$

Molek. Gew. 340.

I. 0,1145 Substanz gaben 16,5 ccm feuchten Stickstoff bei 761 mm Druck und 16° C.

II. 0,1042 g Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 747 mm Druck nnd 16° C.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 16,51 %	16,82 %	16,48 %

Die Analysen des Golddoppelsalzes und Pikrates stimmen gut auf eine Base von der empirischen Formel C_6H_9NO.

Eine solche Base könnte in folgender Weise zu stande kommen:

Durch die Behandlung des Äthyldiacetalamins werden die Acetalgruppen abgespalten, und es bildete sich der Dialdehyd der Aminbase.

$$C_2H_5N\begin{cases}CH_2CH(OH_2H_5)_2\\CH_2\ CH(OH_2H_5)_2\end{cases} + HCl + 2H_2O =$$

$$C_2H_5\underset{\underset{HCl}{|}}{N}\begin{cases}CH_2CHO\\CH_2CHO\end{cases} + 4C_2H_5OH.$$

Ein äusserst hygroskopischer Körper, der Fehling-sche und ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte sofort reduzierte. Wurde er nun mit Natronlauge erwärmt, so trat bald ein Geruch der an grünende Zweige erinnerte, auf. Eine äusserst flüchtige Base hatte sich gebildet. Fehling'sche Lösung wurde von dieser Base auch beim Erhitzen nicht mehr verändert.

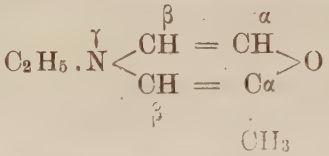
Analog reagiert eine Base, wenn ein Acetal- und ein Ketonrest an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind. Auch hier muss man annehmen, dass das Keton sich ebenso, wie die Aldehydgruppe, in ihre tautomere Form umlagert, und zwar dürfte der Vorgang nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_2H_5N\begin{cases}CH_2CH(OC_2H_5)_2\\CH_2CO\ CH_3\end{cases} + H_2O + HCl =$$

$$C_2H_5\begin{matrix}H\\N\\Cl\end{matrix}\begin{cases}CH_2CHO\\CH_2CO\,CH_3\end{cases} + 2C_2H_5OH.$$

$$C_2H_5\begin{matrix}H\\N\\Cl\end{matrix}\begin{cases}CH=CHOH\\CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)\end{cases};$$

nach dem Wasseraustritt und der Ringschlussbildung dürfte folgender Körper entstanden sein:



Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Äthylacetonylacetalamin zunächst mit konzentrierter Salzsäure eingedunstet, der Ketonaldehyd, der nicht isoliert wurde, sogleich mit konzentrierter Natronlauge erwärmt und dann die freie Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die ausgesalzene Base wurde mit Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung konnte sie nicht rein erhalten werden, da auch sie mit Äther dämpfen sich verpflüchtigte.

Das Goldsalz,

das in der üblichen Weise dargestellt wurde, konnte wegen Mangel an Substanz nicht analysiert werden. Es waren feine Nadeln, die bei 136° C schmolzen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Privatdocent Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu teil wurden, auszusprechen.